

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

cited in the European Search  
Report of EP0301 3326.8  
Your Ref.: ~~F0306EP0304129~~  
EP03241

PUBLICATION NUMBER : 61115317  
PUBLICATION DATE : 02-06-86

APPLICATION DATE : 10-11-84  
APPLICATION NUMBER : 59235983

APPLICANT : KUREHA CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : MURAYAMA NAOHIRO;

INT.CL. : H01F 41/18 C23C 14/44 G11B 11/10

TITLE : MANUFACTURE OF THIN FILM MATERIAL FOR MAGNETOOPTICS RECORDING AND REPRODUCING

ABSTRACT : PURPOSE: To improve a magneto-optical rotary angle of a Pt-Mn-Sb thin film, by applying a DC negative bias voltage to a substrate, in the case where the Pt-Mn-Sb thin film is sputtered at a high frequency.

CONSTITUTION: In the method in which a Pt-Mn-Sb thin film is formed on a substrate by sputtering Mn, Pt and Sb on the substrate simultaneously, high frequency sputtering is done while applying a DC negative bias voltage to the substrate. When the substrate is made a negative potential, positive ions, for example argon ions, being produced from an inert gas constituting the sputtering atmosphere are irradiated onto the substrate. Regulation and crystallization of the Pt-Mn-Sb thin film composition formed on the substrate can be promoted thereby. The Pt-Mn-Sb thin film composition is preferably Pt:Mn:Sb=22-35:30-43:25-42 in atom number ratios, in order to provide a thin film with a large Kerr magneto-optical rotary angle, and is most preferably Pt:Mn:Sb=28-34:31-39:30-38.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-115317

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)6月2日

H 01 F 41/18  
C 23 C 14/44  
G 11 B 11/10

7354-5E  
7537-4K  
8421-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 磁気光学記録再生用薄膜材料の製造方法

⑯ 特 願 昭59-235983

⑰ 出 願 昭59(1984)11月10日

⑱ 発 明 者 庄 司 益 宏 いわき市錦町蒲田72

⑲ 発 明 者 永 井 愛 作 いわき市錦町蒲田68-3

⑳ 発 明 者 村 山 直 廣 いわき市平鎌田字寿金沢79-16

㉑ 出 願 人 呉羽化学工業株式会社 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

㉒ 代 理 人 弁理士 岩本 久美子

明 細 書

1. 発明の名称

磁気光学記録再生用薄膜材料の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 基板上にPt、Mn及びSbを同時にスパッタリングすることにより、該基板上にPt-Mn-Sb系薄膜を形成する方法において、前記基板に負の直流バイアス電圧を印加しながら高周波スパッタリングを行うことを特徴とする磁気光学記録再生用薄膜材料の製造方法。

(2) 基板上に形成されるPt-Mn-Sb系薄膜の組成が、原子数比で、Pt:Mn:Sb=20~35:30~45:20~45である特許請求の範囲第1項記載の磁気光学記録再生用薄膜材料の製造方法。

(3) 基板上に形成されるPt-Mn-Sb系薄膜の組成が、原子数比で、Pt:Mn:Sb=22~35:30~43:25~42である特許請求の範囲第1項記載の磁気光学記録再生用薄膜材料の製造方法。

(4) 基板上に形成されるPt-Mn-Sb系薄膜の組成が、原子数比で、Pt:Mn:Sb=25~35:30~40:30~40である特許請求の範囲第1項記載の磁気光学記録再生用薄膜材料の製造方法。

(5) 基板上に形成されるPt-Mn-Sb系薄膜の組成が、原子数比で、Pt:Mn:Sb=28~34:31~39:30~38である特許請求の範囲第1項記載の磁気光学記録再生用薄膜材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、レーザー光により情報の記録、再生、消去を行うPt-Mn-Sb系化合物からなる磁気光学記録再生用薄膜材料の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

近年、高密度高アクセス速度等種々の要求を満たしうるメモリとして、光メモリが開発されている。これらの光メモリを分類すれば、記録ディスク上にビット列を形成しビット部における光ビ-

ムの回折現象を利用して再生信号を得る方法及び記録媒体の反射率変化を利用して再生信号を得る方法がある。

これらは、再生専用及び追記書き込み型の光ディスク装置として実用に供されている。しかし、磁気ディスクのように不要情報を消去し再書き可能な光ディスクは未だ研究開発段階にあり、その実用化が急がれている。

光磁気ディスクに用いられる記録再生用薄膜材料としては、従来Gd、Dy、Tb等の希土類元素とFe、Co、Ni等の遷移金属からなる非晶質合金薄膜及びMnCuBi、MnAlGe等のMn系化合物薄膜が知られている。

希土類-遷移金属非晶質合金薄膜は、カー回転角が小さく、そのため再生時の信号強度が小さいという欠点を有している。この欠点を改良するために、多層薄膜構造とし光の反射、干渉を利用して見掛けのカー回転角を増大させる試みも行われている。しかし、カー回転角が大きくなると光反射率が低下してしまうために、信号強度を増大させ

化合物の薄膜であって磁気カー回転角が大きく再生信号強度の大きな磁気光学記録再生用薄膜材料並びに上記材料の容易な製造方法につき発明し、これに関しては既に出願されている(特願昭59-67560号)。しかし、このようにスパッタリング法で形成されるPt-Mn-Sb系化合物の薄膜は磁気カー効果については尚改良すべき点があり、本発明者は更に、製造方法の改良によりPt-Mn-Sb系薄膜の磁気カー効果を向上させるべく研究した。

#### (問題点を解決するための手段)

研究の結果、Pt-Mn-Sb系薄膜を高周波スパッタリングする際に、基板に負の直流バイアス電圧を印加することにより、Pt-Mn-Sb系薄膜の磁気カー回転角が向上することを見出すに至った。

即ち、本発明は、基板上にMn、Pt及びSbを同時にスパッタリングすることにより、該基板上にPt-Mn-Sb系薄膜を形成する方法において、前記基板に負の直流バイアス電圧を印加しながら高周波スパッタリングを行うことを特徴とする磁

気カー効果の根本的な改良とはなっていない。

また、Mn系化合物薄膜については、その磁性がMn原子同志の原子間距離に鋭敏であり、そのため結晶構造がくずれた場合全く磁性を示さないという特徴を有している。このため通常は熱処理を施し規則的な結晶構造を付与し、実用に供さなければならない。その一例として、MnCuBiの場合にはその製造方法がMn、Cu、Biを交互に積層蒸着した後、熱処理を行い高温下で反応を生じさせて、MnCuBi化合物の薄膜を得るというように、製造法が複雑であり、且つ高温環境下にさらされるために基板材料としてガラス、金属等の耐熱性材料しか用いることができない等の欠点を有していた。

#### (発明が解決しようとする問題点)

上記の突状に鑑み、本発明者は先に、スパッタリング法を用いることにより、Pt-Mn-Sb系化合物の薄膜化に成功した結果、磁気光学効果を利用して信号を読み出す磁気光学記録用ディスクの材料として、Pt、Mn及びSbから成る3元素化

気光学記録再生用Pt-Mn-Sb系薄膜材料の製造方法に関する。

本発明におけるPt-Mn-Sb系化合物とは、これら3元素を主成分とするものであり、この化合物の結晶構造及びその特性を損なわない限りにおいて更に他の元素を含みうるものであり、例えばPtの一部を置き換えてCr、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pb、Ag、Ir、Au等の遷移元素を含むものであっても良いし、またSbの一部を置き換えてAl、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、Bi、S、Se、Te等を含むものであっても良い。

スパッタリングに関しては、Pt、Mn、Sbの各独立のターゲットを用意してこれらの3元素がプラズマ中で混合されるようにしても良いが、プラズマ中で十分な混合状態が保持され出来るだけ均一な3元素化合物の薄膜が基板上に形成されるようにするためには3成分の複合ターゲットを用いるのが望ましい。複合ターゲットとしては例えばMnのターゲット上にSbのチップとPtのナッ

ブを適当な配置で散放させたもの、あるいはPtとMnの合金のターゲット上にSbのチップを載せたもの等を用いることができる。これらの場合、ターゲットの大きさ及びチップの大きさと致によって成分の組成を調整することができる。

薄膜を形成する基板は、金属、プラスチック、ガラス、セラミックス等を用いることができる。

スパッタリングの雰囲気は、通常アルゴンガスを用いるが、スパッタリング中におけるMn、Sbターゲット及び作成された膜の酸化を防止するために、還元性ガスである水素を適量添加してもかまわない。アルゴンガス圧力はスパッタリングが生じるグロー放電領域である  $10^{-3}$  -  $10^{-1}$  Torrが用いられる。

本発明において使用されるスパッタリング方法は、基板に負の直流バイアス電圧を印加しながらの高周波スパッタリングである。高周波スパッタリングは、通常数10～数KW、13.56MHz、程度の高周波電圧をターゲットと基板との間に印加し、ターゲットの金属を飛散させて基板上に付

る。

負の直流バイアス電位は僅かでも形成される薄膜の磁気カー回転角を向上させる効果があるが、電位があまり大きく負側に偏ると、陽イオン照射の衝撃が激しくなりすぎて、形成される薄膜の組成が大きく変動するようになる。

負の直流バイアス電圧を印加した状態でスパッタリングにより基板上に形成されるPt-Mn-Sb系薄膜の組成は、原子数比で、Pt:Mn:Sb=20～35:30～45:20～45となるように、好ましくはPt:Mn:Sb=22～35:30～43:25～42となるようにするのが磁気カー回転角の大きい薄膜を得るために望ましい。更に望ましくは、Pt:Mn:Sb=25～35:30～40:30～40であり、更により望ましくはPt:Mn:Sb=28～34:31～39:30～38である。

実験によれば、Sb成分は直流バイアス電圧が負に大きく偏るほど選択的に再スパッタされて、薄膜中より出てゆく傾向が大きいのに対して、Pt成分は再スパッタされにくいので、直流バイアス

をさせるもので、通常の高周波スパッタ法を用いる。基板には、負の直流バイアス電圧を印加し、従って、基板とターゲットとの間には、負の直流電圧と高周波電圧とが重畳して印加されることになる。

第1図は、本発明方法に用いるスパッタリング装置の原理図である。図において、1は高周波電源、2は基板に直流バイアス電圧を印加するための直流可変電圧電源、3はターゲット、4は基板、5は真空槽である。高周波電圧は、ターゲット3とアース電位である真空槽5との間に印加され、高周波放電を生じる。また、基板4は、直流バイアス電圧印加用の電源と結線され、アースつまり真空槽5に対して+もしくは-の直流バイアス電圧が印加できるようになっている。

基板が負の電位になると、スパッタリング雰囲気を構成している不活性ガスから生じる陽イオン例えばアルゴンイオンが基板上に照射される。このイオン照射によって、基板上に形成されるPt-Mn-Sb系薄膜の組成の調整と結晶化が促進され

電圧が負側に大きくなるほど、Ptが多く、Sbが少ない組成となる。Mnの組成は直流バイアス電圧値によってそれほど変動しない。従って、あまりにPtが多く、Sbが少ない組成とならないようにするためには、直流バイアス電圧値は、制限して印加する。

最適な直流バイアス電圧値は、前記したターゲットにおけるPt、Mn、Sbの割合によって異なる。例えばMnのターゲット上にPtチップとSbチップを載せた複合ターゲットの場合、Pt及びSbのチップの大きさと枚数によって異なる。即ち、前記したようにターゲットにおけるPt、Mn、Sbの割合によっても薄膜組成の調整ができるので、再スパッタされやすいSbのチップを多く、再スパッタされにくいPtのチップを少なくすることによって、印加すべき直流バイアス電圧値をより負側に大きく採ることができる。

勿論、ターゲットによる組成の調整は、組成範囲を変化させるだけであるから、結晶化にも関係する直流バイアス電圧の印加は、磁気カー回転角

の大きい薄膜を得るために不可欠である。

また、いかにターゲットによる組成の調整によって負の電圧値を大きく採れるとしても、あまりに直流バイアス電圧が負に大きく偏ると、基板上に形成される薄膜の表面が不均一になるおそれがあるので、ターゲットの成分割合に拘わらず負の電位は $-200\text{ V}$ 程度までが限界である。

本発明者は、スパッタリング中に基板を加熱する方法、又は形成後の薄膜を加熱する方法によって、磁気カー回転角を向上させる方法を発明し、これらについては既に出願している(特願昭59-196911号、特願昭59-197780号)。本発明方法を実施するに際しては、これらの方法を組み合わせることも可能である。

上記の方法により形成される薄膜の厚さは、 $30\text{ Å}$ ~ $400\text{ Å}$ であるが、光の反射、干渉を利用し見掛けのカー回転角を増大させる目的のために $\text{SiO}_2$ 、 $\text{AlN}$ 等の誘電体膜や $\text{Al}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Cu}$ 等の金属反射膜と積層化し、多層構造とする場合や、また非晶質 $\text{TbFe}$ 、 $\text{CoCr}$ 等の他の垂直磁化膜と積層化し、

99.9%の純度のPtチップ14枚を対称に配置した複合ターゲットを用いてスパッタリングターゲットとした。

スパッタ装置としては、徳田製作所製CF-8 ESマグネトロンスパッタリング装置を用い、基板に直流バイアス電圧を印加するため、基板取付用治具に真空槽外部より直流バイアス電圧を印加できるように改造した。

ガラス基板に直流バイアス電圧を印加するために銀ペーストをガラス基板端に塗布し、電極を設け、この銀ペースト電極と基板取付用治具とを機械的に接触させ電気的な接触をとった。基板はスパッタリング中、固定された状態にしておいた。

高周波スパッタリング中に、ガラス基板側に負の直流バイアス電圧を第1表に示すように0Vから $-100\text{ V}$ まで10段階の大きさで印加した場合の10種の試料を作成した。直流バイアス電圧を印加した際の直流電流は、約 $70\text{ mA}$ であった。

スパッタリング条件は、投入RF電力 $200\text{ W}$ 、 $13.56\text{ MHz}$ 、アルゴン雰囲気 $6\times 10^{-3}\text{ Torr}$

本発明のPt-Mn-Sb系化合物の薄膜に垂直磁気異方性を誘起させて本発明による膜を光読出層、下地垂直磁化膜を記録保持層として用いる場合は $50\sim 300\text{ Å}$ 程度の膜厚が好ましい。

#### 〔作用〕

本発明においては、基板に負の直流バイアス電圧を印加した状態でPt、Mn及びSbの高周波スパッタリングを行うことにより、Pt-Mn-Sb系薄膜の磁気カー回転角が向上したものが得られる。これは、スパッタリング雰囲気構成する不活性ガスから生じる陽イオンが、負電位の基板上に形成されつつある薄膜の表面に照射され、この衝撃によって、薄膜中のPtMnSbの結晶成長核の生成、それに伴う膜の結晶性の向上、更にPtMnSbが最適な組成比を取りやすくする等の現象が生じているものと考えられる。

#### 〔実験例〕

5インチ径の99.99%の純度のMnターゲット上に、 $10\text{ mm}$ 角 厚さ $2\text{ mm}$ の99.99%の純度のSbチップ46枚と、 $10\text{ mm}$ 角 厚さ $1\text{ mm}$ の

であり、ターゲット面上の汚れ、酸化膜等を除くため20分間シャッターを閉じてプレスバックを行い、その後シャッターを開いて、ガラス基板上に厚さ $2500\text{ Å}$ の薄膜を形成した。スパッタ時の基板温度をサーモラベルにより測定したところいずれの試料の場合も $80^\circ\text{C}$ であった。それぞれの試料について形成された薄膜の特性については、 $633\text{ nm}$ の波長で磁気カー回転角(極カー回転角)を測定した結果を各々第1表に示した。いずれの膜も面内磁気異方性を有する膜であった。

膜の組成は、蛍光X線による定性分析によればいずれの試料もPt、Mn及びSbを含んでおり、誘導結合プラズマ発光分析法により測定したPt:Mn:Sbの原子数比を各直流バイアス電圧値について第1表に示した。また、X線回折によれば、直流バイアス電圧が $0\sim -50\text{ V}$ の場合の試料はC1b型PtMnSb結晶の(111)、(110)の反射面に鋭いピークを示した。

第 1 表

試料 No.	直流バイアス 電圧 (V)	原子数比 Pt:Mn:Sb	磁気カー回転角 $\theta_k(^{\circ})$
1	0	19:36:45	0.19
2	-10	21:38:41	0.25
3	-20	23:39:38	0.29
4	-30	24:39:37	0.47
5	-40	29:36:35	0.52
6	-45	33:34:33	0.60
7	-50	37:45:18	0.07
8	-60	45:46:9	0.01
9	-80	61:33:6	0
10	-100	65:28:6	0

第1表に示される結果から、直流バイアス電圧が負になるにつれSbが少なく、Ptが多い組成となる。Mnの原子数比は若干の変動はあるもののPtやSbと比べるとそれほど変化しない。

これは、基板へのアルゴンイオンの照射により、Sb原子が選択的に再スパッタされて薄膜中から

脱離と同様にして薄膜を形成した。

形成された薄膜の磁気カー回転角(極カー回転角)は63.3 $\mu$ m径で、それぞれ0.26 $^{\circ}$ と0.24 $^{\circ}$ を示した。

蛍光X線分析による定性分析によればPt、Mn及びSbを含んでおり、誘導結合プラズマ発光分析法により測定されたPt:Mn:Sbの原子数比はそれぞれ3.1:3.5:3.4と2.6:3.8:3.6であった。

PtとSbのチップ枚数を加減することによって実施例の試料No. 4、5、6とはほぼ同じの組成を有する薄膜が得られたが、組成が同じであっても実施例のNo. 4、5、6の薄膜の方が磁気カー回転角が大きいものが得られることが判る。即ち、負の直流バイアス電圧の印加は単に組成の調整ではなく、結晶性を向上させる効果があることを示している。

#### [発明の効果]

本発明は、Pt-Mn-Sb系薄膜のスパッタリングによる製造において、基板に負の直流バイアス

を出てゆくが、Ptは再スパッタ率が小さく薄膜中に残りやすいので、このような現象が生じていると考えられる。

基板が負の電位にバイアスされている場合には、上記のように組成の調整が自動的になされ、負にバイアスされていない場合に比べて、負のバイアスによって磁気カー回転角が向上することが判る。尚、この実施例のターゲットについては、印加すべき直流バイアス電圧は-5.0Vよりも小さい値が望ましいと言える。

#### [比較例]

5インチ径の99.99%の純度のMnターゲット上に、10 $\mu$ m角 厚さ2 $\mu$ mの99.99%の純度のSbチップと、10 $\mu$ m角 厚さ2 $\mu$ mの99.9%の純度のPtチップを、それぞれSbチップ50枚とPtチップ18枚、Sbチップ50枚とPtチップ15枚の組み合わせで対称に配置した2種類の複合ターゲットをスパッタリングターゲットとして2種類の薄膜を形成した。

基板に直流バイアス電流を印加しない以外は実

験を印加しながら高周波スパッタリング法を用いて薄膜を形成することにより、通常のスパッタリングによる場合に比べて磁気カー回転角が大きいものが得られ、信号再生時の信号強度の大きい磁気光字記録再生用薄膜材料として光磁気ディスク用媒体の用途に有用なものとなる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明方法に用いるスパッタリング装置の原理図である。

代理人 弁理士 栗原久美子

栗原久美子  
印

第 1 図

